

518, 536

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



Rec'd PCT/PTO

30 DEC 2004



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/005025 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B32B 27/32, A22C 13/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/007499
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Juli 2002 (05.07.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): NATURIN GMBH & CO. [DE/DE]; Badeniastrasse 13, 69469 Weinheim (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRUND, Hartmut [DE/DE]; Pappelstrasse 1, 67166 Otterstadt (DE). RAUE, Frank [DE/DE]; Klauprechtstrasse 19, 76137 Karlsruhe (DE). SCHAUER, Helmut [DE/DE]; Nelkenstrasse 20, 68309 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; Boehmert & Boehmert, Benrather Schlossallee 53, 40597 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIAxIAL STRETCH TUBULAR FILM WITH FIVE LAYERS FOR THE PACKAGING AND COVERING OF MEAT WITH OR WITHOUT BONES ARE PASTE-LIKE FOODSTUFFS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: BIAxIAL VERSTRECKTE, FÜNFSCHICHTIGE SCHLAUCHFOLIE ZUR VERPACKUNG UND UMHÜLLUNG VON FLEISCH MIT ODER OHNE KNOCHEN ODER PASTÖSEN LEBENSMITTELN UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a biaxial stretch tubular film with five layers and which may be shrunk and sealed, for the packaging and covering of meat, meat with bones or paste-like foodstuffs and use thereof. Said tubular film comprises an inner layer made from a hot-sealing polyolefin and/or modified polyolefin, a core layer made from polyolefin and an outer layer made from at least one polyamide, whereby a further layer made from polyolefin and/or modified polyolefin is arranged between the inner layer and the core layer and between the core layer and the outer layer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine fünfschichtige, biaxial verstreckte, schrumpf- und siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln sowie ihre Verwendung. Eine erfindungsgemäße Schlauchfolie weist eine Innenschicht aus einem heiss-siegelfähigen Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin, eine Kernschicht aus Polyolefin sowie eine Aussenschicht aus wenigstens einem Polyamid auf, wobei sich zwischen Innenschicht und Kernschicht sowie zwischen Kernschicht und Aussenschicht jeweils eine weitere Schicht aus Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin befindet.

WO 2004/005025 A1

## **Biaxial verstreckte, fünfschichtige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch mit oder ohne Knochen oder pastösen Lebensmitteln und ihre Verwendung**

Die Erfindung betrifft eine biaxial verstreckte, mindestens fünfschichtige, schrumpf- und siegelfähige Schlauchfolie sowie deren Verwendung zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, das Knochen aufweisen kann, sowie für pastöse Lebensmittel.

Die Verpackungshüllen für Fleisch mit Knochen (Beutel, zumeist aus einer Schlauchfolie, die an einem Ende herstellerseitig mit einer Siegelnaht in Querrichtung verschlossen wird) müssen nicht nur sauerstoff- und wasserdampfundurchlässig sein, damit das Verpackungsgut nicht verdirbt oder austrocknet, sondern müssen auch hohe mechanische Belastungen beim Einfüllen und bei den weiteren Schritten der Verpackung nach dem Verschließen des Beutels wie dem Schrumpfen der Hülle auf das Verpackungsgut durch Erwärmen und während der Lagerung und des Transports aushalten. Hierbei besteht insbesondere die Gefahr, daß spitze Knochen die Verpackungshülle durchstoßen. Neben allen anderen für eine Verpackungshülle für Fleisch wichtigen Eigenschaften müssen daher derartige Fleischverpackungen sowohl eine gute Siegelbarkeit bei absoluter Dichtigkeit der Siegelnaht auch unter Belastungen wie auch eine hohe Durchstoßfestigkeit aufweisen.

Bereits die US 6,004,599 beschreibt eine Beutelanordnung zur Verpackung von Fleisch mit Knochen, die aus schrumpffähigen und hitzesiegelbaren Folienhüllen besteht. Zur Erhöhung der Durchstoßfestigkeit werden zwei ineinanderliegende Beutel verwendet, die jeweils aus einer dreischichtigen Folie bestehen. Bei der Anwendung wird das zu verpackende Fleisch mit Knochen nacheinander in zwei Beutel verpackt, so daß zur Erhöhung der Durchstoßfestigkeit gegenüber hervorstehenden Knochen die doppelte Wandstärke eines einzelnen Beutels zur Verfügung steht. Beide Beutel sind am Boden versiegelt, wobei die Siegelnaht des Innenbeutels Unterbrechungen aufweist, damit beim abschließenden Evakuieren die Luft aus dem Innenbeutel abgezogen werden kann, bevor der gegen den Innenbeutel längere Außenbeutel verschlossen wird. Auch diese Lösung ist umständlich und kostenaufwendig.

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**

Die CA 2,230,820 beschreibt einen durchstoßfesten Folienbeutel, der aus aufeinandergesiegelten Flachfolien hergestellt wird, zur Verpackung von knochenhaltigem Fleisch mit Bereichen, die einen siebenschichtigen Folienaufbau haben. Diese siebenschichtigen Folienbereiche weisen als äußere hitzesiegelbare Schicht ein Polyethylen auf, beispielsweise mit einem Metallocen-Katalysator hergestellt, anschließend eine Zwischenschicht aus einem Polyamid, beispielsweise einem PA6/66, das mittels einer Haftschrift auf Basis Polyolefin aufgebracht ist, wobei sich an die Zwischenschicht eine Kernschicht anschließt, die als Sauerstoffbarriere dient und beispielsweise aus EVOH (Ethylen-Vinyl-Alkohol) besteht, anschließend eine weitere Zwischenschicht, wie zuvor aus Polyamid und als innere heißsiegelbare Schicht Polyethylen, das beispielsweise mit einem Metallocen-Katalysator hergestellt ist, die über eine Haftschrift auf Basis Polyolefin mit der Polyamidschicht verbunden ist. Bei diesem Aufbau dienen die innen- und außenliegende Schicht zur Heißsiegelung und auch als Feuchtigkeitsschutz für die Kernschicht und verleihen der Gesamtstruktur Festigkeit. Auch die Zwischenschichten aus Polyamid, die die Kernschicht einschließen, verleihen dem Film Festigkeit, nämlich gegen Durchstoß, sowie auch Wärmebeständigkeit. Der Folienbeutel, der zur Verpackung von Fleisch mit Knochen verwendbar ist, besteht aus zwei übereinandergelegten Folienabschnitten aus siebenschichtiger Folie, die an einer ihrer Berührungskanten ineinander übergehen können und an zwei weiteren Berührungskanten durch Heißsiegeln miteinander verbunden wurden. Die nicht miteinander verbundenen Kanten dieser übereinanderliegenden siebenschichtigen Folienabschnitte bilden eine Öffnung, die durch angefügte dünnere dreischichtige Folienabschnitte verlängert werden. Diese dreischichtigen Folienabschnitte werden durch Heißsiegeln miteinander zu einem beidseitig offenendigen Schlauch bzw. mit der Öffnung der aneinandergesiegelten siebenschichtigen Folienabschnitte zu einem durchgehenden Folienbeutel verbunden.

Nach dem Einfüllen eines zu verpackenden Gutes in den Beutel wird dieser durch Aufeinander-siegeln der dünnen, nämlich dreischichtigen Folienabschnitte verschlossen, wobei die siebenschichtigen Folienabschnitte den durchstoßfesten Bereich des Beutels bilden sollen. An diesem Stand der Technik ist nicht nur das aufwendige Herstellungsverfahren des versiegelungsfähigen Beutels durch Aufeinander-siegeln mehrerer Folienabschnitte mit unterschiedlichem Aufbau und unterschiedlicher Dicke nachteilig, sondern überdies wird nicht die Kombination eines durchstoßfesten Folienschlauches mit hoher Siegelnahtfestigkeit erzielt. Denn das Verschließen dieses Folienbeutels erfolgt im Bereich der dreischichtigen und dünnwandigen

gen Folienabschnitte, die angrenzend an den durchstoßfesten siebenschichtigen Abschnitt des Folienbeutels, der das Fleisch mit Knochen aufnehmen soll, gebildet werden. Dieser Folienbeutel sieht vielmehr eine Trennung der Eigenschaften von Durchstoßfestigkeit, durch die siebenschichtige Folie bereitgestellt, und der Versiegelung des Beutels, nämlich an den angefügten dreischichtigen dünneren Folienabschnitten, vor.

Die EP 0 987 103 A1 offenbart Flachfolien mit symmetrischem Aufbau aus insgesamt fünf Schichten, so daß eine Kernschicht beidseitig von einer angrenzenden Schicht umschlossen wird, auf der wiederum als Außenschicht identische Polymere aufgebracht sind. Als Kernschicht werden Polyamide und Polyamidmischungen, beispielsweise Polyamide, basierend auf Hexamethyldiamin, Meta-Xylyldiamin, Sebazinsäure und Adipinsäure oder Mischungen mit Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer verwendet. Die diese Kernschicht umschließenden Schichten bestehen aus einem Anhydrid gepfropften Polyolefin, nämlich linearem Polyethylen niedriger Dichte auf Butenbasis.

Die DE 43 39 337 A1 offenbart eine fünfschichtige, biaxial verstreckte Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von pastösen Lebensmitteln, wie beispielsweise Wurst. Bei dieser Schlauchfolie wird eine Kernschicht aus Polyolefin beidseitig von Zwischenschichten aus dem gleichen Material umgeben, auf denen wiederum beidseitig eine innere bzw. äußere Schicht aus dem gleichen Polyamidmaterial aufgebracht ist. Innen- und Außenschicht bestehen aus wenigstens einem aliphatischen Polyamid und/oder wenigstens einem aliphatischen Copolyamid sowie wenigstens einem teilaromatischen Polyamid und/oder wenigstens einem teilaromatischen Copolyamid, wobei der Anteil des teilaromatischen Polyamids und/oder Copolyamids 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymermischung aus teilaromatischen und aliphatischen Polyamiden und Copolyamiden beträgt. Einer solchen Schlauchfolie, die durch Coextrusion hergestellt wird, wird durch biaxiales Verstrecken und Thermofixieren ein kontrolliertes Schrumpfvermögen verliehen. Dieser Aufbau eignet sich insbesondere für die Umhüllung von Wurst, da die innere Polyamidschicht eine gute Bräthftung aufweist, die Kernschicht aus Polyolefin eine Wasserdampfbarriere bildet und die außenliegende Polyamidschicht sowohl strukturelle Festigkeit vermittelt, als auch eine Sauerstoffbarriere darstellt, die von dem eingefüllten Gut durch die Kernschicht feuchtigkeitsdicht getrennt ist. Der besondere Vorteil der Polyamid-Innenschicht liegt zum einen in der guten Bräthftung, zum anderen darin, daß bei der thermischen Verschmelzung die Innenschicht

eine Verbindung mit hoher Siegelnahtfestigkeit ergibt. Zur Siegelung einer solchen Folie ist der Siegelbalken auf eine Temperatur von mindestens 140°C als sogenannte Siegeltemperatur einzustellen.

Die bisher beschriebenen Schlauchfolien haben insofern nachteilige anwendungstechnische Eigenschaften, als sie keine ausreichende Festigkeit aufweisen, um nicht durch Knochen, die mit Fleisch in ihnen enthalten sind, durchstoßen zu werden. Bei der Verpackung von Fleisch mit Knochen besteht die Gefahr, daß der vorstehende Knochen während oder nach dem Aufschumpfen der Folie auf das Verpackungsgut, beispielsweise durch Anlegen eines Vakuums an die Schlauchfolie, diese durchstoßen. Bei aus derartigen Schlauchfolien hergestellten Beuteln kommt es außerdem entscheidend auf die Festigkeit der Siegelnaht an. Wenn zum Beispiel aus einem Füllrohr ein Stück Schinken oder Fleisch in einen am unteren Ende durch eine Heißsiegelnaht verschlossenen Beutel aus einer Kunststoffolie fällt, treten in Abhängigkeit vom Gewicht erhebliche Belastungen durch den Fall des Verpackungsguts in den Beutel auf, die dazu führen können, daß die Heißsiegelnaht reißt und der Beutel sich daher am unteren Ende wieder vollständig öffnet. Auch beim späteren Vakuumieren und Schrumpfen der Beutel wird die Heißsiegelnaht extremen Belastungen ausgesetzt. Auch der Transport und die Lagerung der gefüllten Beutel stellt hohe Anforderungen an die Durchstoßfestigkeit der Folie und die Siegelnahtfestigkeit. Generell ist bei der Anwendung zu berücksichtigen, daß derartige Schlauchfolien auf einfache Weise durch Heißsiegeln verschließbar sein müssen, so daß auch dann eine hohe Siegelnahtfestigkeit erreicht wird, wenn durch Reste des Verpackungsgutes wie beispielsweise Fleischfasern, Fett, Wasser, Blut oder Hautreste gesiegelt werden muß.

Eine erhöhte Durchstoßfestigkeit von Folienhüllen zur Verpackung von Fleisch mit Knochen ist in den folgenden Schriften offenbart:

Aus der AU 199938013 A1 ist ein Beutel zur Verpackung von Fleisch mit Knochen bekannt, der eine verbesserte Durchstoßfestigkeit aufweisen soll. Dieser Beutel besteht aus einer dreischichtigen Folie, deren Oberfläche teilweise von einem zusätzlich aufgebrachten Folienstück abgedeckt ist. Das Folienmaterial des eigentlichen Beutels hat einen dreischichtigen Aufbau aus einer innenliegenden heißsiegelfähigen Schicht, einer außenliegenden Abnutzungsschicht sowie einer Kernschicht, die als Sperrschicht dient. Die Sperrschicht verhindert

den Durchtritt von Sauerstoff und ist beispielsweise aus EVOH oder Vinylidenchlorid-Copolymeren (VDC) sowie VDC-Vinylchlorid oder aus VDC-Methylacrylat oder einer Mischung dieser hergestellt. Die siegelfähige Innenschicht besteht aus einer Mischung aus einem Copolymer von Ethylen mit C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> Alphaolefinen als erste Komponente mit einem Schmelzpunkt von 55 bis 90°C, wie beispielsweise Polyethylen, das unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurde. Als weitere Bestandteile der Innenschicht sind noch Ethylen-Alphaolefinpolymer mit einem Schmelzpunkt von 90 bis 100°C, wie beispielsweise ein weiteres mit Metallocen-Katalysator hergestelltes Polyethylen enthalten, sowie ein weiteres thermoplastisches Copolymer von Ethylen und wenigstens einem Alphaolefin mit einem Schmelzpunkt von 115 bis 130°C. Als weiterer möglicher Bestandteil der Innenschicht werden weitere Polymere angegeben, insbesondere Ethylen-Vinylacetatcopolymer (EVA). Die Abnutzungsschicht besteht auch aus einer Mischung nicht funktionalisierter Polyolefine, wie beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte in Mischung mit EVA. Der bereichsweise außen aufgebrachte Folienabschnitt, der die Durchstoßfestigkeit der Hülle bereichsweise erhöht, besteht im wesentlichen aus einem niedrigschmelzenden Polyolefin, beispielsweise Polyethylen, einem Polyethylen niedriger Dichte, welches mit einem Metallocen-Katalysator hergestellt wurde und einem weiteren Polyethylen niedriger Dichte.

In der Schlauchfolie gemäß AU 199938013 A1 ist nachteilig, daß ein zu verpackendes Fleischstück mit Knochen so zu orientieren ist, daß die Knochen in Richtung des bereichsweise aufgebrachten zusätzlichen Folienabschnitts weisen, um nicht den nicht verstärkten Bereich der Schlauchfolie zu durchstoßen. Weiterhin ist die Siegelfähigkeit in den Bereichen beeinträchtigt, wo der zusätzlich aufgebrachte Folienabschnitt die Dicke der übrigen Schlauchfolie vergrößert, da in diesem Bereich der Wärmedurchgang durch das zusätzlich aufgebrachte Folienstück verändert wird.

In der nicht vorveröffentlichten Anmeldung PCT/EP01/01066 wird eine mehrschichtige, bevorzugt fünfschichtige, biaxial schrumpffähig verstreckte, siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen und pastösen Lebensmitteln beschrieben, welche eine erhöhte Siegelnahtfestigkeit bereits bei niedrigeren Siegeltemperaturen sowie eine hohe Durchstoßfestigkeit aufweist. Diese Schlauchfolie besitzt eine Innenschicht aus wenigstens einem heißsiegelfähigen Copolyamid und wenigstens einem amorphen Polyamid und/oder wenigstens einem Homopolyamid und/oder wenigstens einem modifi-

zierten Polyolefin, eine mittlere Polyolefinschicht sowie eine äußere Schicht aus wenigstens einem Homopolyamid und/oder wenigstens einem Copolyamid und/oder wenigstens einem Copolymeren von Ethylenvinylalkohol und/oder einem modifizierten Polyolefin. Zwischen Innenschicht und Mittelschicht sowie Mittelschicht und Außenschicht befinden sich zwei Zwischenschichten.

Jedoch erweist sich auch diese siegelfähige Schlauchfolie noch als verbesserungsbedürftig. Es zeigt sich nämlich, daß die Heißsiegelung insbesondere bei niedrigen Temperaturen nicht funktioniert, d. h. keine dichte und mechanisch belastbare Siegelnaht erreicht wird, wenn die Innenschicht an der Stelle, an der zwecks Versiegelung erhitzt werden muß, durch anhaften- des Blut, Fleisch-, Haut- und/oder Knochenreste verunreinigt ist.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine biaxial verstreckte, schrumpffähige und siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung von Fleisch mit Knochen bereitzustellen, die neben der geringen Durchlässigkeit für Wasserdampf und Sauerstoff eine hohe Durchstoßfestigkeit bei möglichst geringer Wandstärke und zusätzlich eine gute Siegelbarkeit aufweist. Eine gute Siegelbarkeit zeichnet sich dadurch aus, daß bei möglichst niedrigen Siegeltemperaturen eine hohe Siegelnahtfestigkeit auch beim Siegeln durch Verunreinigungen erzielt wird. Weiterhin soll eine Schlauchfolie bereitgestellt werden, die sich durch eine gute Bedruckbarkeit der äußeren Oberfläche, eine gute Extrudierfähigkeit und eine leichte Öffnungsfähigkeit eines zusammengelegten Folienschlauches auszeichnet.

Auch wenn die Siegelfähigkeit von Polyolefinen bereits seit längerer Zeit bekannt ist, war es offenbar für Fleischverpackungen mit Knochen als unbedingt notwendig angesehen worden, die eigentliche Verpackungshüllen durch besondere Einrichtungen wie Verstärkungsfolien oder Doppelhüllen so auszugestalten, daß sie die notwendige Durchstoßfestigkeit gegenüber herausragenden Knochen gewährleisten bzw. sicherstellen. Bisher war noch nie in Betracht gezogen worden, für Fleischverpackungen mit Knochen mit „normalen“ Verpackungshüllen, selbst wenn diese mehrschichtig sind, auszukommen, ganz zu schweigen vom Problem der Dichtigkeit der Siegelnaht bei Verunreinigungen. Mit der Schlauchfolie gemäß der Erfindung ist es möglich, ohne aufwendige zusätzliche Verstärkungselemente eine vergleichsweise dünnen Folie mit der hohen Dichtigkeit der Siegelnaht zu vereinigen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine mindestens fünfschichtige, biaxial ver-  
streckte, schrumpffähige und siegelfähige Folie gelöst, deren Innenschicht aus Polyolefin  
und/oder modifiziertem Polyolefin besteht. Bei den Polyolefinen handelt es sich um Homo-  
polymere von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymere linearer Alphaolefine mit 2 bis 8  
C-Atomen. Die modifizierten Polyolefine sind Copolymerisate von Ethylen oder Propylen  
und gegebenenfalls weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-  
ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsal-  
ze und/oder deren Alkylester, und/oder Pfropfcopolymerisate von Alpha-Beta-ungesättigten  
Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und deren Säureanhydride,  
Säureester, Säureamide oder Säureimide, auf Polyolefine oder Polyolefin-Copolymere. Diese  
Polyolefine und/oder modifizierten Polyolefine zeichnen sich durch Schmelztemperaturen  
von ca. 70 bis 130°C, einen Schmelzindex von ca. 0,2 – 15 g/10 min. (ISO 1133) und eine  
Dichte von ca. 0,86 bis 0,98 g/cm<sup>3</sup> (ISO 1183) aus. Vorzugsweise besteht die Innenschicht  
aus einem mit Metallocen-Katalysator hergestellten Polyethylen. Die Kernschicht besteht aus  
Polyethylen oder Polypropylen und/oder Copolymeren von linearen Alphaolefinen mit 2 bis 8  
C-Atomen, vorzugsweise aus linearem Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher  
Dichte, Polypropylen-Homopolymerisat, Polypropylen-Block- und Polypropylen-Random-  
Copolymerisat. Die Innenschicht hat eine Wandstärke zwischen 5 und 20 µm, die Kernschicht  
zwischen 5 und 30 µm. Die Außenschicht besteht aus wenigstens einem Polyamid, bevorzugt  
einem aliphatischen Polyamid. Geeignete Homo- und Copolyamide sind bekannt und können  
aus entsprechenden Monomeren wie z.B. Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecan-  
säure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure,  
Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethy-  
lendiamin, Octamethyldiamin und Xylylendiamin hergestellt werden. Die Außenschicht hat  
eine Wandstärke zwischen 10 und 55 µm.

Zwischen der Innenschicht und der Kernschicht einerseits, sowie zwischen der Kernschicht  
und der äußeren Schicht andererseits ist jeweils eine weitere Schicht angeordnet, die aus Po-  
lyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin besteht. Beim dem Polyolefin der jeweiligen Zwi-  
schenschicht handelt es sich um Homopolymere von Ethylen oder Propylen und/oder Copo-  
lymere von linearen Alphaolefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, z.B. lineares Polyethylen niedriger  
Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen-Homopolymerisat, Polypropylen-Block-  
und Polypropylen-Random-Copolymerisat. Die modifizierten Polyolefine sind Copolymerisate



von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alphaolefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester oder entsprechende Pfropfcopolymere der genannten Monomere auf Polyolefine oder partiell verseifte Ethylen/Vinylacetatcopolymere, die gegebenenfalls mit einer Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäure pfropfpolymerisiert sind und einen niedrigen Verseifungsgrad aufweisen oder deren Mischungen. Weiterhin können die modifizierten Polyolefine modifizierte Homo- oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens und gegebenenfalls weiterer linearer Alphaolefine mit 3 bis 8 C-Atomen sein, die Monomere aus der Gruppe der Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide aufgefropft enthalten. Die Zwischenschichten haben eine Wandstärke zwischen 3 und 25  $\mu\text{m}$ .

Vorzugsweise besteht die Innenschicht aus LDPE mit einem hohen Anteil linearer Strukturen. Dies sind beispielsweise mit einem Metallocen-Katalysator hergestellte Polyethylene niedriger Dichte. Diese LDPE werden auch als Metallocen-LLDPE oder mLLDPE bezeichnet.

Die Schlauchfolien können zusätzlich Hilfsstoffe wie beispielsweise Antiblockmittel, Stabilisatoren, Antistatika oder Gleitmittel enthalten. Solche Hilfsstoffe werden gewöhnlich in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Überdies läßt sich die Folie durch Zugabe von Pigmenten oder Pigmentmischungen einfärben.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien werden durch Coextrusion hergestellt, wobei das Material einer jeden Schicht in einem Extruder plastifiziert und homogenisiert wird, so daß bei unterschiedlichen Schichten insgesamt fünf Extruder erforderlich sind. Das Primärrohr wird von einem Fünfschichtextrusionskopf gebildet, dem fünf Schmelzströme einzeln zugeführt werden, nämlich entsprechend den gewünschten Verhältnissen der Schichtdicken. Das Primärrohr wird anschließend biaxial verstreckt und gegebenenfalls thermofixiert. Die Thermofixierung ist eine Behandlung im Anschluß an die Verstreckung, wodurch die beim Verstrecken erzielte Molekularorientierung stabilisiert wird.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien weisen Gesamtwandstärken im Bereich von 30 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 40 bis 90  $\mu\text{m}$  auf.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen erläutert:

Die mechanischen und anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schlauchfolien wurden hinsichtlich der Siegelnahtfestigkeiten und der Schädigungsarbeit im Durchstoßversuch bestimmt. Die relative Schädigungsarbeit ist der Quotient der Schädigungsarbeit durch die Wandstärke.

Für die Bestimmung der Siegelnahtfestigkeiten wurden die jeweiligen Schlauchfolien quer zur Laufrichtung innenseitig mit einem Laborschweißgerät SGPE 20 der Firma W. Kopp Verpackungsmaschinen verschweißt. Dabei betrug die Temperatur des Siegelbalkens 100 bis 140°C, die Dauer der Siegelung 1 s. Aus den verschweißten Schlauchfolien wurden 25 mm breite Streifenproben entnommen, so daß die Schweißnaht quer zur Längsrichtung des Streifens lag. Diese Streifenproben wurden auf einer Zugprüfmaschine der Firma Instron mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 500 mm/min bis zum Bruch der Schweißnaht auseinandergezogen. Die dabei erreichte Maximalkraft wird als Siegelnahtfestigkeit bezeichnet.

Um den Einfluß von Verunreinigungen auf der Innenseite der Schlauchfolie auf die Siegelnahtfestigkeit zu bewerten, wurde frisches Rindfleisch in Scheiben geschnitten, in die Schlauchfolie eingelegt und manuell für einige Sekunden gegen beide gegenüberliegenden Innenseiten der Schlauchfolie gepreßt. Dabei wurde bei jedem Versuch eine neue, unmittelbar vor dem Einlegen in die Schlauchfolie geschnittene Scheibe Rindfleisch verwendet. Das Fleischstück wurde anschließend entnommen und die Heißsiegelung durchgeführt.

Die Bestimmung der Schädigungsarbeit erfolgte in Anlehnung an DIN 53 373, wobei jedoch abweichend als Stoßkörper ein gehärteter Zylinderstift Form A mit 3 mm Durchmesser entsprechend DIN EN 28 734 eingesetzt wurde und die Prüfgeschwindigkeit 500 mm/min betrug.

#### Beispiel 1:

Eine erfindungsgemäße fünfschichtige Schlauchfolie wurde durch Plastifizieren und Homogenisieren der einzelnen Polymeren der unterschiedlichen Schichten in fünf Extrudern herge-

stellt. Dabei wurden die fünf Schmelzeströme entsprechend den gewünschten Einzelwandstärkenverhältnissen in einem Fünfschichtextrusionskopf zusammengeführt und zu einem Primärrohr ausgeformt. Dieses Primärrohr hatte einen Durchmesser von 66 mm und eine mittlere Gesamtwandstärke von 0,62 mm. Dieses Primärrohr wurde anschließend biaxial verstreckt und thermofixiert. Zur Verstreckung wurde das Primärrohr per Infrarotstrahlung auf 111°C aufgeheizt und mit einem Flächenreckverhältnis von 9,7 verstreckt. Der biaxial verstreckte Schlauch wurde thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt, die mittlere Gesamtwandstärke dieses Schlauches betrug 70 µm, die Liegebreite 350 mm.

Die Schichten des so hergestellten fünfschichtigen Folienschlauches weisen die folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken auf:

1. Außenschicht:	Polyamid 6/66, Ultramid C 35 der Fa. BASF AG, 40 µm
2. Zwischenschicht:	Modifiziertes Polyethylen, Admer NF 478 E der Firma Mitsui Chemicals Inc., 6 µm
3. Kernschicht:	Polyethylen (LLDPE), Dowlex 2049E der Firma DOW Chemical Company, 12 µm
4. Zwischenschicht:	Modifiziertes Polyethylen, Surlyn 1652 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 6 µm
5. Innenschicht:	Polyethylen (mLLDPE), Luflexen 18PFFX der Firma Basell, 6µm

Luflexen 18PFFX hat folgende Eigenschaften:

Dichte 0,921 g/cm<sup>3</sup>

Schmelzindex 1,0 g/10 min

Schmelzpunkt 118°C

Die ermittelten Siegelnahtfestigkeiten betrugen:

Siegeltemperatur (°C)	Siegelnahtfestigkeit Ohne Verunreinigung (N/25 mm)	Siegelnahtfestigkeit mit Verunreinigung (N/25 mm)
140	109	54
120	95	49
100	90	8

Die Schädigungsarbeit betrug 840 mJ, die relative Schädigungsarbeit 11,0 J/mm.

#### Beispiel 2:

Ein fünfschichtiger Folienschlauch wurde durch Plastifizieren und Homogenisieren der einzelnen Polymeren für die unterschiedlichen Schichten in fünf Extrudern hergestellt. Die fünf Schmelzeströme wurden entsprechend den gewünschten Einzelwandstärkenverhältnissen in einem Fünfschichtextrusionskopf zusammengeführt und zu einem Primärrohr ausgeformt, biaxial verstreckt und thermofixiert. Das zunächst hergestellte Primärrohr hatte einen Durchmesser von 66 mm und eine mittlere Gesamtwandstärke von 0,63 mm. Es wurde mit Infrarotstrahlung auf 113°C aufgeheizt und mit einem Flächenreckverhältnis von 9,6 verstreckt. Der biaxial verstreckte Schlauch wurde thermofixiert, flachgelegt und aufgewickelt. Die mittlere Gesamtwandstärke des Schlauches betrug 70 µm, die Liegebreite 352 mm.

Die Schichten des fertigen Schlauches bestehen aus den folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken:

1. Außenschicht:	Polyamid 6, Durethan B40F der Bayer AG, 30 µm
2. Zwischenschicht:	Modifiziertes Polyethylen, Surlyn 1652 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 7µm
3. Kernschicht:	Polyethylen (LDPE), Lupolen 1804 H der Firma Basell, 15µm
4. Zwischenschicht:	Modifiziertes Polyethylen (EAA), Primarcor 1320 der Firma Dow Chemical, 7 µm
5. Innenschicht:	Modifiziertes Polyethylen, Surlyn 1705 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 11 µm

Surlyn 1705 hat folgende Eigenschaften:

Dichte 0,95 g/cm<sup>3</sup>

Schmelzindex 5,5 g/10 min

Schmelzpunkt 87°C

Folgende Siegelnahtfestigkeiten wurden ermittelt:

Siegeltemperatur (°C)	Siegelnahtfestigkeit Ohne Verunreinigung (N/25 mm)	Siegelnahtfestigkeit mit Verunreinigung (N/25 mm)
140	56	27
120	56	20
100	46	11

Die Schädigungsarbeit betrug 720 mJ, die relative Schädigungsarbeit 10,3 J/mm.

#### Vergleichsbeispiel 1:

Diese fünfschichtige Schlauchfolie wurde entsprechend Beispiel 2 hergestellt, wobei die Außenschicht, Kernschicht und Zwischenschichten identisch sind, die Innenschicht jedoch einen großen Anteil Polyamid enthielt.

Die Schichten des fertigen Schlauches weisen die folgenden Polymeren mit den angegebenen Einzelwandstärken auf:

1. Außenschicht:	Polyamid 6, Durethan B40F der Bayer AG, 30 µm
2. Zwischenschicht:	Modifiziertes Polyethylen, Surlyn 1652 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 7 µm
3. Kernschicht:	Polyethylen (LDPE), Lupolen 1804 H der Firma Basell, 15 µm
4. Zwischenschicht:	Modifiziertes Polyethylen (EAA), Primarcor 1320 der Firma Dow Chemical, 7 µm
5. Innenschicht:	Mischung aus 90 % Polyamid 6/12, Grilon CF6S der Firma EMS-Chemie mit 10 % Ionomerharz, Surlyn 1652 der Firma DuPont de Nemours GmbH, 11 µm

Die ermittelten Siegelnahtfestigkeiten betrugen:

Siegeltemperatur (°C)	Siegelnahtfestigkeit Ohne Verunreinigung (N/25 mm)	Siegelnahtfestigkeit mit Verunreinigung (N/25 mm)
140	100	3
120	92	2
100	0	0

Die Schädigungsarbeit betrug 630 mJ, die relative Schädigungsarbeit 9,0 J/mm.

#### Vergleichsbeispiel 2:

Handelsübliche Boneguard Beutel, Cryovac TBG der Firma Sealed Air Corporation, bilden ein Beispiel für Beutel zum Verpacken von Fleisch mit Knochen gemäß dem Stand der Technik. Diese Beutel sind zur Verstärkung auf beiden Außenseiten mit einer Verstärkungsfolie versehen, die eine Wandstärke von 130 µm aufweist und aufgeklebt ist. Das Beutelmateriale selbst weist eine Wandstärke von nur 60 µm auf, so daß in dem Bereich, in dem die Verstärkungsfolien aufgeklebt sind, eine Gesamtstärke von 190 µm gebildet wird. In diesem Bereich wurde der Durchstoßversuch zur Bestimmung der Schädigungsarbeit vorgenommen.

Die Siegelnaht wurde in dem Bereich gesetzt, wo sich keine zusätzliche Verstärkungsfolie auf dem Beutel befindet, und folgende Werte wurden ermittelt:

Siegeltemperatur (°C)	Siegelnahtfestigkeit Ohne Verunreinigung (N/25 mm)	Siegelnahtfestigkeit mit Verunreinigung (N/25 mm)
140	36	16
120	35	9
100	20	0

Die Schädigungsarbeit betrug 710 mJ, die relative Schädigungsarbeit 3,7 J/mm.

Die erfindungsgemäßen Schlauchfolien gemäß Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 ergeben bereits bei einer Siegeltemperatur von nur 100°C ohne Verunreinigungen hohe Siegelnahtfestigkeiten von 90 bzw. 46 N/25 mm, während sich die Folie aus Vergleichsbeispiel 1 nicht bei dieser Temperatur versiegeln ließ und die Folie gemäß Vergleichsbeispiel 2 nur eine Siegelnahtfestigkeit von 20 N/25 mm erreichte. Bei der Siegelung durch Verunreinigungen hindurch bei 100°C erreichten nur die erfindungsgemäßen Schlauchfolien für die praktische Anwendung akzeptable Siegelnahtfestigkeiten von 8 bzw. 11 N/25 mm, während sich die Schlauchfolie beider Vergleichsversuche bei dieser Temperatur nicht mehr verschweißen ließen.

Zusammenfassend zeigen die Beispiele, daß nur die erfindungsgemäßen Schlauchfolien gleichzeitig eine gute Durchstoßfestigkeit und eine gute Siegel- bzw. Schweißbarkeit ohne und auch mit Verunreinigungen in sich vereinen, was sich in einer relativen Schädigungsarbeit von mehr als 10 J/mm und einer hohen Siegelnahtfestigkeit schon bei Siegeltemperaturen von 100 und 120°C zeigt.

## Ansprüche:

1. Mindestens fünfschichtige, biaxial verstreckte, schrumpffähige und siegelfähige Schlauchfolie zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Innenschicht aus wenigstens einem heißsiegelfähigen Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin, einer Kernschicht aus Polyolefin und einer Außenschicht aus wenigstens einem Polyamid sowie zwei Zwischenschichten, die jeweils zwischen Innen- und Kernschicht sowie zwischen Kern- und Außenschicht angeordnet sind, besteht.
2. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht aus Homopolymeren von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymeren linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen besteht.
3. Schlauchfolie nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine der Innenschicht vorzugsweise aus linearem Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen-Homopolymerisaten, Polypropylen-Block- und Polypropylen-Random-Copolymerisaten bestehen.
4. Schlauchfolie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht aus wenigstens einem Polyethylen besteht, welches unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators hergestellt wurde.
5. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht modifizierte Polyolefine enthält, die Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester, und/oder Pfropfcopolymerisate von Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide, auf Polyolefine oder Polyolefin-Copolymere sind.



6. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht aus einem Polyolefin und/oder modifiziertem Polyolefin mit einem Schmelzpunkt von  $70 - 130^{\circ}\text{C}$ , einer Dichte von  $0,86 - 0,98 \text{ g/cm}^3$  und einem Schmelzindex von  $0,2 - 15 \text{ g/10 min}$  besteht.
7. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kernschicht aus Homopolymeren von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymeren linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen besteht.
8. Schlauchfolie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine der Kernschicht vorzugsweise aus linearem Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen-Homopolymerisaten, Polypropylen-Block- und Polypropylen-Random-Copolymerisaten bestehen.
9. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschichten aus Polyolefinen und/oder modifizierten Polyolefinen bestehen.
10. Schlauchfolie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefine Homopolymere von Ethylen oder Propylen und/oder Copolymere linearer Alphaolefine mit 2 bis 8 C-Atomen sind.
11. Schlauchfolie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Polyolefine Copolymerisate von Ethylen oder Propylen und gegebenenfalls weiteren linearen Alpha-Olefinen mit 3 bis 8 C-Atomen mit Alpha-Beta-ungesättigten Carbonsäuren, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze und/oder deren Alkylester, und/oder Pfropfcopolymerisate von Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäuren, bevorzugt Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydride, Säureester, Säureamide oder Säureimide, auf Polyolefine oder Polyolefin-Copolymere sind.
12. Schlauchfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht aus einem Homopolyamid und/oder einem Copolyamid besteht, welche aus Monomeren

hergestellt sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe Caprolactam, Laurinlactam, Omegaaminoundecansäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Octamethyldiamin und Xylyldiamin.

13. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie coextrudiert und biaxial verstreckt ist.
14. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie coextrudiert, biaxial verstreckt und anschließend thermofixiert ist.
15. Schlauchfolie nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Wandstärke von 30 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 40 bis 90  $\mu\text{m}$  aufweist.
16. Verwendung der Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln.
17. Beutel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Schlauchfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 15 durch Verschweißen oder Siegeln der Innenschicht mit sich selbst hergestellt ist.
18. Verwendung eines nach Anspruch 17 hergestellten Beutels zur Verpackung und Umhüllung von Fleisch, Fleisch mit Knochen oder pastösen Lebensmitteln.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No  
PCT/EP 07499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B32B27/32 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B32B A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 314 749 A (SHAH GAUTAM P) 24 May 1994 (1994-05-24) figure 2 column 1, line 8 - line 10 column 1, line 61 - column 2, line 7 column 4, line 35 - column 5, line 14 column 6, line 12 - line 15	1-15
A	DE 43 39 337 A (BECKER & CO NATURINWERK) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application claims	16-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2003

Date of mailing of the international search report

13/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jonge, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern:

Application No

PCT/EP

/07499

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5314749	A	24-05-1994	AU 651817 B2	04-08-1994
			AU 7518491 A	05-12-1991
			CA 2041351 A1	26-11-1991
			NZ 237840 A	26-05-1993
<hr/>				
DE 4339337	A	24-05-1995	DE 4339337 A1	24-05-1995
			AT 204430 T	15-09-2001
			BR 9405983 A	06-02-1996
			CA 2153070 A1	26-05-1995
			DE 59409838 D1	27-09-2001
			DK 682476 T3	01-10-2001
			WO 9513707 A1	26-05-1995
			EP 0682476 A1	22-11-1995
			ES 2080041 T1	01-02-1996
			GR 95300076 T1	31-01-1996
			HK 1009922 A1	08-03-2002
			JP 8505781 T	25-06-1996
			PT 682476 T	30-01-2002
			US 5612104 A	18-03-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7    B32B27/32    A22C13/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7    B32B    A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 314 749 A (SHAH GAUTAM P) 24. Mai 1994 (1994-05-24) Abbildung 2 Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 10 Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 7 Spalte 4, Zeile 35 - Spalte 5, Zeile 14 Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 15 ---	1-15
A	DE 43 39 337 A (BECKER & CO NATURINWERK) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	16-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/03/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Jonge, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat

Aktenzeichen

PCT/CI

8/07499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5314749	A	24-05-1994	AU	651817 B2	04-08-1994
			AU	7518491 A	05-12-1991
			CA	2041351 A1	26-11-1991
			NZ	237840 A	26-05-1993
DE 4339337	A	24-05-1995	DE	4339337 A1	24-05-1995
			AT	204430 T	15-09-2001
			BR	9405983 A	06-02-1996
			CA	2153070 A1	26-05-1995
			DE	59409838 D1	27-09-2001
			DK	682476 T3	01-10-2001
			WO	9513707 A1	26-05-1995
			EP	0682476 A1	22-11-1995
			ES	2080041 T1	01-02-1996
			GR	95300076 T1	31-01-1996
			HK	1009922 A1	08-03-2002
			JP	8505781 T	25-06-1996
			PT	682476 T	30-01-2002
			US	5612104 A	18-03-1997